

XP-002283179

AN - 2000-057114 [05]

AP - JP19980119300 19980428

CPY - SHOW

- SHOP

DC - A23 G02 G03 G08 P73

FS - CPI;GMPi

IC - B32B27/36 ; C08J7/04 ; C08L67/02 ; C09D167/00

MC - A05-E01A2 A05-E02 A08-M01B A11-B05 G02-A04A G03-B01 G03-B02 G06-G05

PA - (SHOW) SHOWA DENKO KK

- (SHOP) SHOWA HIGH POLYMER CO LTD

PN - JP11309828 A 19991109 DW200005 B32B27/36 005pp

PR - JP19980119300 19980428

XA - C2000-015773

XIC - B32B-027/36 ; C08J-007/04 ; C08L-067/02 ; C09D-167/00

XP - N2000-044542

AB - JP11309828 NOVELTY - A primer layer containing polyester, which consists of cyclohexane dicarboxylic acid or its derivative and 2-10C multivalent glycol is formed on a polyester base. DETAILED DESCRIPTION

- INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following: (i) manufacture of polyester molded article which involves applying polyester primer on the polyester base, thereby forming a primer layer; and (ii) Primer containing polyester for polyester molded articles.

- USE - For adhesion with coating material, ink, adhesive and toner.

- ADVANTAGE - The polyester molded article excels in adhesive strength and adheres strongly with coating material, ink, adhesive and toner.

The process of manufacturing the molded article is simple.

- (Dwg.0/0)

IW - POLYESTER ARTICLE ADHESIVE STRENGTH COATING MATERIAL INK ADHESIVE TONER POLYESTER PRIME LAYER CONTAIN CYCLOHEXANE ACID MULTIVALENT GLYCOL

IKW - POLYESTER ARTICLE ADHESIVE STRENGTH COATING MATERIAL INK ADHESIVE TONER POLYESTER PRIME LAYER CONTAIN CYCLOHEXANE ACID MULTIVALENT GLYCOL

NC - 001

OPD - 1998-04-28

ORD - 1999-11-09

PAW - (SHOW) SHOWA DENKO KK

- (SHOP) SHOWA HIGH POLYMER CO LTD

TI - Polyester molded article having excellent adhesive strength with coating material, ink, adhesive and toner - has a polyester primer layer containing cyclohexane dicarboxylic acid and multivalent glycol

A01 - [001] 018 ; H0022 H0011 ; G1365 G1343 G1310 G4024 D01 D60 F37 F35 E00 G4024-R D14 D13 D76 D88 D31 D50 E28 ; G1025-R G0997 D01 F28 F26 D82 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D50 D11 D10 ; P1978-R P0839 D01 D50 D63 F41 ; S9999 S1434 ; S9999 S1627 S1605

- [002] 018 ; H0022 H0011 ; G1365 G1343 G1310 G4024 D01 D60 F37 F35 E00 G4024-R D14 D13 D76 D88 D31 D50 E28 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26 ; P1978-R P0839 D01 D50 D63 F41 ; S9999 S1434 ; S9999 S1627 S1605

- [003] 018 ; Q9999 Q7192 Q7114 ; K9483-R ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276

- [004] 018 ; ND01 ; ND07 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; B9999 B5301

B5298 B5276 ; K9574 K9483 ; K9676-R ; N9999 N5914-R ; N9999
 N6097-R ; B9999 B5152-R B4740 ; B9999 B5243-R B4740 ; N9999 N7078
 N7034 N7023 ; N9999 N6780-R N6655 ; K9698 K9676
 - [005] 018 ; R00862 D01 D02 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D87 ; A999
 A475
 A02 - [001] 018 ; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50
 D63 D90 E21 E00 ; P0895 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31
 D50 D63 D92 E21 E00 ; S9999 S1285-R ; S9999 S1434
 - [002] 018 ; ND01 ; ND07 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; B9999 B5301
 B5298 B5276 ; K9574 K9483 ; K9676-R ; N9999 N5914-R ; N9999
 N6097-R ; B9999 B5152-R B4740 ; B9999 B5243-R B4740 ; N9999 N7078
 N7034 N7023 ; N9999 N6780-R N6655 ; K9698 K9676
 - [003] 018 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276
 A03 - [001] 018 ; P0088-R ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999 M2073
 - [002] 018 ; ND01 ; ND07 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; B9999 B5301
 B5298 B5276 ; K9574 K9483 ; K9676-R ; N9999 N5914-R ; N9999
 N6097-R ; B9999 B5152-R B4740 ; B9999 B5243-R B4740 ; N9999 N7078
 N7034 N7023 ; N9999 N6780-R N6655 ; K9698 K9676
 - [003] 018 ; Q9999 Q7114-R ; K9712 K9676

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-309828

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36
C 0 8 J 7/04	CFD	C 0 8 J 7/04
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02
C 0 9 D 167/00		C 0 9 D 167/00

CFDE

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-119300	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月28日	(71) 出願人	000187068 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
		(72) 発明者	甲斐 和史 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分工場内
		(72) 発明者	水越 達也 東京都港区芝大門1-13-9 昭和電工株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 柳原 成

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易接着性ポリエステル成形品、その製造方法およびプライマー

(57) 【要約】

【課題】 塗料、インキ、接着剤、トナー等に対する接着性に優れたポリエステルフィルム等易接着性ポリエステル成形品、その効率的製造方法、ならびにプライマーを得る。

【解決手段】 フィルム等のポリエステル基材の表面に、シクロヘキサン構造を有する多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、 $C_2 \sim C_{10}$ のグリコールとからなるポリエステルを含むプライマーを塗布してプライマー層を形成し、易接着性ポリエステル成形品を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル基材の表面に、シクロヘキサン環構造を有する多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と $C_2 \sim C_{10}$ のグリコールとからなるポリエステルを含むプライマー層が形成されていることを特徴とする易接着性ポリエステル成形品。

【請求項2】 ポリエステル基材がポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレートフィルムである請求項1記載の易接着性ポリエステル成形品。

【請求項3】 プライマーが1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸とアルキレングリコールからなるポリエステルである請求項1または2記載の易接着性ポリエステル成形品。

【請求項4】 ポリエステル基材がポリエチレンテレフタレートフィルムであり、プライマーが1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸とエチレングリコールからなるポリエステルである請求項1記載の易接着性ポリエステル成形品。

【請求項5】 ポリエステル基材の表面に、シクロヘキサン環構造を有する多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と $C_2 \sim C_{10}$ のグリコールとからなるポリエステルを含むプライマーを塗布してプライマー層を形成することを特徴とする易接着性ポリエステル成形品の製造方法。

【請求項6】 ポリエステル基材がフィルムである請求項5記載の方法。

【請求項7】 ポリエステルフィルムにプライマーを塗布した後延伸することを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項8】 シクロヘキサン環構造を有する多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と $C_2 \sim C_{10}$ のグリコールとからなるポリエステルを含む易接着性ポリエステル成形品用プライマー。

【請求項9】 多価カルボン酸が1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、グリコールがアルキレングリコールである請求項8記載のプライマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル基材の表面にプライマー層を形成した易接着性ポリエステル成形品、特にポリエステルフィルムの表面に紫外線または電子線硬化型樹脂による耐衝撃性、耐擦傷性などの特性に優れた被膜を形成するための、あるいは各種塗料、インキ、接着剤、トナーなどに対する接着性を格段に向上させるための易接着性ポリエステル成形品、その製造方法およびプライマーに関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリ（1, 4-シクロヘキシレンジ

メチレンテレフタレート）、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートもしくはこれらの共重合体、あるいはこれらと小割合の他の樹脂とのブレンド物等を熔融押し出し、二軸延伸後、熱固定したポリエステルフィルムは、機械強度、耐熱性、耐薬品性等に優れ、産業上様々な分野で利用されている。

【0003】しかしこのようなポリエステル成形品の表面は接着性に乏しく、特に延伸フィルムの表面は高度に配向結晶化されているので、塗料、インキ、接着剤、トナー等の受容性に乏しいという問題がある。

【0004】そこで、この接着性を改善する方法として物理処理、例えばコロナ処理、紫外線処理、プラズマ処理、電子線（EB）処理、さらに火焰処理等が行われている。また薬剤処理としてアルカリ水溶液、アミン水溶液、トリクロル酢酸フェノール類等による処理が知られている。しかしながらこれらの方法は接着力が充分ではない上、接着力の経時劣化が見られ、実用上は不利な問題がある。

【0005】別の手段として、通常のポリエステル製膜工程以外のプロセスで、フィルム表面に易接着性塗剤を塗布してプライマー層を形成する方法が知られている。しかしこの方法は、通常の製膜工程以外の設備が必要となる上、従来の塗剤では必ずしも充分な接着性が得られていない。そこで、特別な設備を必要とせず、強い接着性が得られる様な塗工膜が作られればフィルムの性能上、あるいは経済的にも有利である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フィルム等のポリエステル基材上に形成される活性エネルギー線硬化型等の塗料、インキ、接着剤等が硬化した際発生する界面への応力集中による接着性低下を改善し、これらの塗料、インキ、接着剤、トナー等との接着性を改良した易接着性ポリエステル成形品、その効率的な製造方法ならびにそれを形成するためのプライマーを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は次の易接着性ポリエステル成形品、その製造方法およびプライマーである。

（1） ポリエステル基材の表面に、シクロヘキサン環構造を有する多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と $C_2 \sim C_{10}$ のグリコールとからなるポリエステルを含むプライマー層が形成されていることを特徴とする易接着性ポリエステル成形品。

（2） ポリエステル基材がポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレートフィルムである上記（1）記載の易接着性ポリエステル成形品。

（3） プライマーが1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸とアルキレングリコールからなるポリエステルである上記（1）または（2）記載の易接着性ポリエステル

成形品。

(4) ポリエステル基材がポリエチレンテレフタレートフィルムであり、プライマーが1, 4-シクロヘキサジカルボン酸とエチレングリコールからなるポリエステルである上記(1)記載の易接着性ポリエステル成形品。

(5) ポリエステル基材の表面に、シクロヘキサン環構造を有する多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と $C_2 \sim C_{10}$ のグリコールとからなるポリエステルを含むプライマーを塗布してプライマー層を形成することを特徴とする易接着性ポリエステル成形品の製造方法。

(6) ポリエステル基材がフィルムである上記(5)記載の方法。

(7) ポリエステルフィルムにプライマーを塗布した後延伸することを特徴とする上記(5)記載の方法。

(8) シクロヘキサン構造を有する多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と $C_2 \sim C_{10}$ のグリコールとからなるポリエステルを含む易接着性ポリエステル成形品用プライマー。

(9) 多価カルボン酸が1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、グリコールがアルキレングリコールである上記(8)記載のプライマー。

【0008】本発明においてポリエステル成形品を構成する基材のポリエステルとは、芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とから合成される綿状飽和ポリエステルである。そのポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート等があげられる。さらにこれらの共重合体、あるいはこれらと小割合の他の樹脂とのブレンド物等も含まれる。

【0009】これらのポリエステルは、それ自体公知のものであり、公知の方法で製造することができる。本発明におけるポリエステル成形品を構成するポリエステル基材は上記ポリエステルを成形して得られる成形品であり、特にフィルムが適しているが、他の成形品であってもよい。フィルムは延伸フィルムおよび未延伸フィルムが含まれる。

【0010】本発明においてプライマーを構成するポリエステルは、シクロヘキサン環構造を有する多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と $C_2 \sim C_{10}$ のグリコールとからなるポリエステルである。さらに、樹脂の両末端にウレタン結合やエステル結合を介してラジカル重合性の不飽和二重結合を付加したものも含まれる。

【0011】上記のシクロヘキサン環構造を有する多価カルボン酸の具体例としては、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、

1, 2-シクロヘキサジカルボン酸などが挙げられる。これらの多価カルボン酸およびエステル形成誘導体は二種類以上用いてもよい。工業的に入手の容易性から、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸が好ましい。

【0012】グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ヘキサジメタノールなどが挙げられる。これらのうち特に好ましいのは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオールなどのアルキレングリコールである。これらのグリコールは、二種類以上使用してもよい。

【0013】本発明においてプライマーに用いるポリエステルは、これらの多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とグリコールとから主として合成されるものであり、従来から公知のポリエステル製造技術により製造することができる。

【0014】これらのプライマーに用いるポリエステルとしては、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸とエチレングリコールを反応して得られるものが、特にPETフィルムに対する密着性が高く好ましい。

【0015】また上記ポリエステルはカルボキシル基末端およびヒドロキシル基末端を有するものがそのまま使用することができるが、末端処理したものでもよい。両末端の処理には既存の化合物、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等が用いられる。

【0016】本発明の易接着性ポリエステル成形品用プライマーは、上記のシクロオレフィン構造を有する多価カルボン酸またはそのエステル形成性エステルと $C_2 \sim C_{10}$ のグリコールとからなるポリエステルを含むものである。ポリエステルの重量平均分子量は3, 000~100, 000が好ましく、これによりプライマーは通常溶剤に溶解した状態で用いられるが、水性分散液としてもよい。溶剤としてはトルエン、酢酸エチルなどが挙げられるが、上記ポリエステルの溶解できるものであればよい。プライマーは上記ポリエステルの主として含むものであり、必要により他の添加剤などを添加することができる。

【0017】本発明の易接着性ポリエステル成形品は前記ポリエステル基材の表面に、前記プライマーからなるプライマー層を形成した成形品である。この成形品は基材に形状に対応して、フィルムその他の形状の成形品として得られる。フィルムとしては未延伸の状態で用いられるフィルムでも、延伸したフィルムでもよい。プライ

マー層はこのような基材の任意の表面に形成され、全面に形成してもよく、また印刷を行う部分など接着性の必要な部分のみに形成してもよい。プライマー層の厚さは接着性を付与できる範囲で任意に決められるが、一般的には1 μm 以下とするのが好ましい。

【0018】本発明の易接着性ポリエステル成形品の製造方法は、前記ポリエステル基材の表面に前記プライマーを塗布してプライマー層を形成することにより、易接着性ポリエステル成形品を製造する。プライマーは前記ポリエステルを溶媒に溶解して塗布されるが、ポリエステルの濃度は塗装に適した濃度とすることができ、一般的には50～0.1重量%、好ましくは10～0.5重量%とされる。塗装の方法ははけ塗り、ロールコート、バーコートなど任意の方法が採用できる。プライマー塗布後乾燥することにより接着性のプライマー層が形成される。

【0019】ポリエステルフィルムへの塗布方法としては、プライマー層に用いるポリエステルのトルエン、酢酸エチル等の溶媒に溶解させ、公知の任意の方法で塗布する。例えばロールコート法、グラビアコート法、リバースコート法、スプレーコート法など単独または組み合わせで適応することができる。プライマー樹脂溶液の濃度は通常50重量%以下であり、10重量%以下がさらに好ましい。塗布量は、フィルム1 m^2 あたり0.3～20gさらには1～5gが好ましい。

【0020】フィルムの場合、延伸のフィルムの場合、未延伸フィルムの場合と同様に、プライマー層を形成することができるが、未延伸フィルムにプライマーを塗布してプライマー層を形成した後延伸し配向させることができる。この場合、配向結晶化が完了していないポリエステルフィルムの少なくとも片面に上記該樹脂を塗布または圧着した後、延伸、熱処理を施してフィルムの配向結晶化を完了させる。このように配向結晶化が完了していないフィルムの場合、最終的な延伸配向後のプライマー樹脂の塗布量が上記の範囲に収まるように塗布量を調節すればよい。

【0021】上記により、製造されたポリエステル成形品は、プライマー層上に耐衝撃性、耐擦傷性等の特性を有する被膜を形成したり、各種塗料、インキ、接着剤、トナー等の任意の層を形成して使用される。プライマー層上に形成する層の材質としては何でもよいが、特にアクリル系の樹脂に対する接着性が優れている。上記のプライマー層は基材に対する接着性と、上に形成する層に対する接着性がともに優れているので、プライマー層の上に直接塗布、印刷等により層を形成して優れた層間接着が得られる。

【0022】基材がフィルムの場合、プライマー層を形成したポリエステルフィルムは、活性エネルギー線硬化型塗料、インキ等との接着性が良く、特にUVインキや傷付き防止、帯電防止、抗菌作用等を目的とした機能性

コート膜形成用の易接着性ポリエステルフィルムとして有用である。

【0023】

【発明の効果】本発明のプライマーは特定のポリエステルを用いるので、基材ポリエステルおよび上に形成する層の双方に対する接着性が優れ、このため基材ポリエステルに接着性を付与することができる。

【0024】本発明の易接着性ポリエステル成形品は、ポリエステル基材上に直接塗料、インキ、接着剤、トナー等を塗布、付着させて層を形成することができ、これらの層に対する優れた接着強度を得ることができる。そして基材がフィルムの場合、ポリエステルフィルムに塗布される様々な活性エネルギー線硬化型樹脂、塗料、インキ例えば紫外線硬化のハードコート材、UVインキ、電子線硬化塗料、インキ、接着剤、トナー等に対して優れた接着性を示す易接着性ポリエステルフィルムが得られる。

【0025】本発明の易接着性ポリエステル成形品の製造方法は、ポリエステル基材の表面にプライマーを塗布するという簡単な操作により効率よく上記易接着性ポリエステル成形品を製造することができる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明する。なお、接着性の評価方法は、基盤目テープ法によって行った。すなわち、カッターで1mm間隔、縦横11本ずつの素地面に達する切り傷を基盤目状に付け、この基盤目の上にセロハン粘着テープを貼り、剥がした後の塗膜の付着状態を目視により観察する。全く剥がれないものを10点として、約3分の2以上剥がれるものを0点とする。その間剥がれた度合いに応じて2、4、6、8点にランク付けする。

【0027】実施例1

接着性向上のための前処理をしていない未処理PETフィルム（厚さ500 μm ）に1、4-シクロヘキサジカルボン酸とエチレングリコールからなる重量平均分子量26,000のポリエステルのトルエン溶液（6重量%）をバーコーター（No. 6）で塗布した。塗布後トルエンを50℃で30分間揮発させ、プライマー層を形成した。プライマー層の膜の厚さは、約0.3 μm であった。このプライマー層の上に、アクリル系のハードコート材である、ペンタエリスリトールトリアクリレート（No. 3）により塗工時の膜厚が約4.5 μm となるように塗布し、照射強度70 mW/cm^2 、照射距離100mm、コンベア速度1.0 m/min の条件下、2 passで硬化を行った。塗膜の厚さは約3 μm であった。基盤目テープ試験により評価した。評価結果は表1に記す。なお、試験評価は同様の試料を各々3点作成し、それらの総合的な評価を行った。

【0028】実施例2

配向結晶化が完了していないPETフィルムへのプライマー層の塗設として、まず縦方向への延伸を4倍の倍率で行った。その段階で実施例1記載のプライマーポリエステルトルエン溶液(30重量%)をバーコーターで塗布した。塗布後トルエンを十分に揮発させた後横方向に4倍延伸を行い、最終的なプライマー層の厚さは約0.4 μ mとなった。そのプライマー層の上に、実施例1で使用したアクリル系ハードコートと同様な条件で塗布、硬化後、基盤目テープ試験を実施した。その結果を表1に記す。

【0029】比較例1

実施例1で使用した未処理PETフィルムに、プライマー層を形成しなかった以外は同様にハードコートを塗布して、基盤目テープ試験を行った。結果を表1に記す。

【0030】比較例2

実施例2で使用した配向結晶化が完了していないPETフィルムに、プライマー層を塗布しなかった以外は同様にハードコートを塗布して、基盤目テープ試験を行っ

た。結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

表1

	基盤目テープ試験評価点数
実施例1	10
実施例2	10
比較例1	0
比較例2	2

【0032】表1に示すとおり、実施例1、2の本発明の易接着性ポリエステルフィルムは、比較例1、2の未処理ポリエステルフィルムに対して、電子線硬化型樹脂への接着性に優れていることが分かった。

フロントページの続き

(72)発明者 松井 二三雄
神奈川県横浜市金沢区並木2-12-6-
202

(72)発明者 波田野 善孝
新潟県東蒲原郡鹿瀬町大字鹿瀬8715

This Page Blank (uspto)